



# تهیه ماده رنگزای پوست گردو از طریق بهینه‌سازی فرایند استخراج به روش سطح پاسخ و

## بررسی خواص رنگرزی آن بر روی پشم

حبیب اله بهمن<sup>۱</sup>/کمال‌الدین قرنجیگ<sup>۱</sup>/شهره روحانی<sup>۱</sup>/مژگان حسین‌نژاد<sup>۱</sup>/حمید قرنجیگ<sup>۱</sup>/هومن ایمانی<sup>۲</sup>

### چکیده

در این پژوهش از مدل طرح مرکب مرکزی سطح پاسخ برای بهینه‌سازی استخراج مواد رنگزای موجود در پوست گردو به وسیله شیکر انکوباتور استفاده شد. شرایط بهینه برای پارامترهای مورد بررسی pH، زمان و دما به ترتیب ۰.۸/۶، ۵۴/۷۲ دقیقه و ۵۳/۴۸ درجه سانتیگراد بود. پاسخ هر آزمون توسط اندازه‌گیری شدت جذب نور در ۳۹۰ نانومتر بدست آمد. آزمایشات تجربی برای شرایط بهینه بدست آمده از مدل انتخابی نشان می‌دهد اختلاف ناچیزی بین مقادیر شدت جذب مدل و روش تجربی وجود دارد. به منظور تهیه پودر مواد رنگزای استخراج شده از پوست گردو، استخراج در پنج مرحله متوالی انجام شد. محلول حاصل با استفاده از روتاری تحت خلا تغلیظ شد و برای تهیه پودر از سولفات سدیم استفاده گردید. پودر حاصل برای رنگرزی نخ پشمی بکار رفت و خواص ثباتی آن ارزیابی شد. نتایج نشان داد که پودر تهیه شده قابلیت رنگرزی نخ پشمی با خواص ثباتی معقول داراست.

### ۱- مقدمه

امروزه استفاده از مواد رنگزای طبیعی به دلیل نداشتن اثرات مخرب زیست محیطی و همچنین بی‌ضرر بودن برای سلامتی انسان به شدت افزایش یافته است. به هرحال استفاده مستقیم از گیاه مشکلاتی را در فرایند رنگ کردن ایجاد می‌کند. استخراج مواد رنگزای گیاهان عموماً به منظور دستیابی به رنگ‌هایی با خلوص بالاتر و کیفیت بهتر و تکرارپذیری محصولات صورت می‌پذیرد. عوامل متعددی در استخراج مواد رنگزا از منابع گیاهی مانند pH، دمای استخراج، نوع حلال، اندازه ذرات و یا مدت زمان تماس با حلال اثر می‌گذارند. این عوامل به ساختار شیمیایی ماده رنگزا و همچنین روش بکار رفته برای استخراج وابسته است. بنابراین دستیابی به یک فرایند استخراج استاندارد، بهینه‌سازی متغیرها برای یک منبع طبیعی خاص، از نقطه نظر اقتصادی دارای اهمیت بوده و اثرگذار بر قیمت نهایی محصول است.

درخت گردو با نام علمی «ژوگلانز ریجیا» از تیره گردوسانان و درخت یک پایه است. از بین گونه‌های مختلف گردو، گردوی ایرانی بیشترین سطح کشت و مصرف از نظر خوراکی، کاربردهای رنگرزی و بهداشتی را در دنیا دارد به همین علت بیشترین تحقیقات نیز بر روی این گونه از درختان گردو انجام گرفته است.

ژوگلون یکی از ترکیبات موجود در پوست، برگ و غلاف میوه درخت گردو می‌باشد. این ماده رنگزا از جمله مواد طبیعی نفتوکینونی است که ساختار شیمیایی آن ۵- هیدروکسی-۴- نفتوکینون است. ژوگلون در آب گرم به آرامی و در کلروفرم، بنزن و اتانول به راحتی حل می‌گردد. این ماده در آب با



دمای معمولی نامحلول است.

در این مقاله بهینه‌سازی استخراج مواد رنگزای موجود در پوست گردو به روش طراحی آزمایش سطح پاسخ مورد بررسی قرار می‌گیرد و روش بهینه استخراج معرفی می‌شود. همچنین فرمولاسیونی از مواد استخراج شده ارائه می‌شود تا پودری شامل ماده رنگزا با درجه خلوص بالاتر، قابلیت تکرار پذیری بیشتر و ماندگاری طولانی‌تر بدست آید. در نهایت ویژگی‌های رنگرزی الیاف پشمی با پودر تهیه شده از پوست گردو گزارش می‌شود.



## ۲- بخش تجربی

### ۱.۲ مواد و دستگاه‌ها

اتانول طی ۹۹/۸ درصد از شرکت کیمیا الکل زنجان، سدیم دی هیدروژن فسفات ۹۹ درصد، سدیم هیدروژن فسفات ۹۸/۵ درصد و سولفات آلومینیوم از شرکت مرک تهیه شد. پوست گردوی تهیه شده از استان بروجرد با آسیاب پودر شده و با الک شماره ۲۰ مدل PRO ۳ FRITSCH-analyssette غربال شد. پشم مورد استفاده از نوع مریوس دولابا نمره نخ ۱۹۷ تکس بود. صابون‌های مصرفی از نوع غیریونی شرکت کیمیاگران و صابون استاندارد SDC بود. استخراج مواد رنگزا توسط شیکر انکوباتور مدل (Heidolph Unimax ۱۰۱۰) انجام گرفت. از اسپکتروفوتومتر دو پرتوی ۹۲۰۰ CECILL برای اندازه‌گیری میزان جذب نور محلول‌های رنگی استخراج شده و از اسپکتروفوتومتر انعکاسی مدل Spectrophotometr II Pro ۲ برای تعیین ویژگی‌های رنگی نخ رنگری شده استفاده شد.

### ۲.۲ روش انجام آزمایش

در این پژوهش سه عامل pH، زمان و دما به عنوان متغیرهای مورد بررسی با محدوده‌های مشخص برای استخراج مواد رنگزا از پوست گیاه گردو انتخاب شدند.

طراحی آزمایش‌ها به کمک نرم‌افزار (Stat Design ۷.۰، Version) MN Minneapolis Ease ۵۵۴۳ Expert با رویکرد سطح پاسخ و انتخاب روش طراحی کامپوزیت مرکزی در سه سطح و سه متغیر pH، دما و زمان انجام شد. میزان جذب نور محلول‌های استخراج شده در طول موج ماکزیمم جذب (۳۹۰ nm) به عنوان پاسخ در نظر گرفته شده است. برای استخراج مواد رنگزا، ۰/۶ گرم از پودرهای گیاهی به ۵۰ میلی لیتر حلال اضافه شده و مطابق با طراحی آزمایشات توسط شیکر انکوباتور با دور ثابت (۲۵۰ rpm) تکان داده شدند. مخلوط حاصل فیلتر شده و شدت جذب نور محلول حاصل توسط اسپکتروفوتومتر اندازه‌گیری شد.

مواد رنگزای موجود در ۹۰ گرم پوست گردو در ۱۵۰۰ میلی لیتر از مخلوطی از آب و اتانول در شرایط بهینه استخراج شد. مخلوط حاصل فیلتر شده و بقایای مانده بر روی کاغذ صافی دوباره تحت همان شرایط استخراج شدند. استخراج تا پنج مرحله تکرار شد. محلول‌های استخراج شده با یکدیگر مخلوط شده و به چند بالن ژوژه ۵۰ میلی لیتری انتقال یافتند.

بالت اول به عنوان نمونه مرجع کنار گذاشته و به بقیه بالن‌ها به ترتیب ۰/۰۲۵، ۰/۰۵، ۰/۰۷۵، ۰/۱، ۰/۱۵ و ۰/۲ گرم سولفات سدیم اضافه شد. محلول‌ها به‌طور جداگانه تحت خلأ با دستگاه روتاری تغلیظ شده و در دمای ۶۰ °C در داخل آون قرار داده شدند تا مواد رنگزای خشک شده به صورت پودر بدست آیند.

### ۳.۲ رنگری نخ پشمی با مواد رنگزای استخراج شده

نخ‌های پشمی در حمامی حاوی سولفات آلومینیوم ۵ درصد (روی وزن کالا) در دمای ۴۰ °C قرار داده و حرارت داده شد تا در ۴۵ دقیقه به جوش برسد.

دندان‌دار در دمای جوش به مدت ۶۰ دقیقه ادامه یافت. پس از آن کالاها از حمام خارج و آبکشی شدند. ۲ گرم از کلاف‌های پشمی دندان‌دار با مواد رنگزای استخراج شده در L:R ۴۰:۱ در محیط اسیدی pH ۵-۴/۵ رنگری شدند. کالاها در دمای ۴۰ °C به حمام رنگری اضافه شده و رنگری در جوش به مدت یک ساعت ادامه یافت. مقدار ماده رنگزای مصرفی ۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰ و ۵۰ درصد نسبت به وزن کالا بود. ثابت شستشویی، نوری و مالشی نخ‌های پشمی رنگری شده به ترتیب مطابق با استاندارد ملی ایران ISIRI ۱۰۰۷۶، ISIRI ۲۰۵ و ISIRI ۲۰۴ اندازه‌گیری شدند.

### ۳. نتایج و بحث

#### ۱.۳ بهینه‌سازی شرایط استخراج مواد رنگزا

برای بهینه‌سازی شرایط استخراج مواد رنگزای موجود در پوست گردو از روش سطح پاسخ استفاده شد. میزان شدت جذب نور در طول موج ماکزیمم جذب محلول‌های استخراج شده (۳۹۰ نانومتر) به عنوان پاسخ انتخاب شد. اثر متغیرهای مستقل شامل: pH، زمان و دما در سه سطح و سه فاکتور مورد ارزیابی قرار گرفتند. نرم افزار استفاده شده به منظور بررسی قابلیت تکرار نتایج، شش آزمایش تکراری را در برنامه عملیاتی خود گنجانده است. نتایج نشان می‌دهند که میانگین شدت جذب برای آزمون‌های تکراری ۰/۶۲۰ با انحراف معیار ۰/۱۵۴ است. بنابراین می‌توان گفت که نتایج به‌دست آمده با حدود اطمینان ۹۹ درصد دارای قابلیت تکرار مناسبی است.

برای دستیابی به شرایط بهینه استخراج مواد رنگزای موجود در پوست گردو

$$Y_1 = + 0.43808 + 0.058528X_1 + 2.03546E-003X_2 - 6.70061E-003X_3 \quad (1)$$

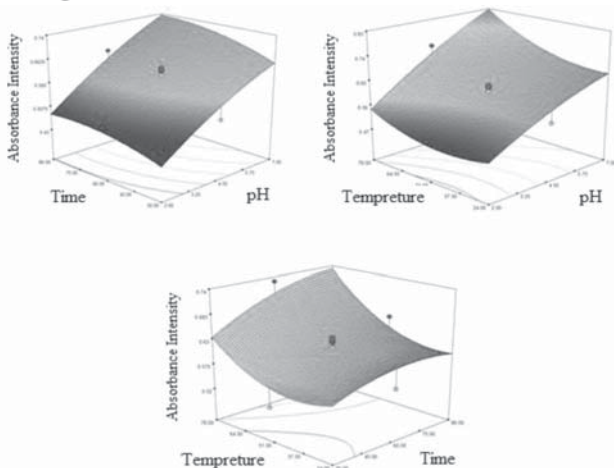
جدول ۱- آنالیز واریانس حاصل از نتایج طراحی آزمایش‌های مواد رنگزای استخراج شده از پوست گیاه گردو توسط دستگاه شیکر انکوباتور

متغیر	تأثیر متغیر	شدت جذب پوست گردو			P-عدد	*
		درجه آزادی	مجموع مربعات	متوسط مربعات		
Y1 Model *		9	0.18	0.020	19.36	< 0.0001
X1		1	0.14	0.14	128.87	< 0.0001
X2		1	0.010	0.010	9.65	0.0111
X3		1	0.025	0.025	23.67	0.0007
X1X2		1	7.411E-004	7.411E-004	0.71	0.4200
X1X3		1	4.851E-003	4.851E-003	4.63	0.0569
X2X3		1	2.346E003	2.346E003	2.24	0.1654
X1 <sup>2</sup>		1	8.642E-004	8.642E-004	0.82	0.3851
X2 <sup>2</sup>		1	1.070E-003	1.070E-003	1.02	0.3360
X3 <sup>2</sup>		1	4.460E-003	4.460E-003	4.26	0.0660
Residual		10	0.010	1.048E-003		
Lack of fit		5	9.050E-003	1.810E-003	6.34	0.0319
Pure error		5	1.427E-003	2.855E-004		
Cot Total		19	0.19			

$$R^2 = 0.9457; \text{Adj } R^2 = 0.8969$$

\* X<sub>1</sub> = pH، X<sub>2</sub> = زمان (دقیقه)، X<sub>3</sub> = دما (درجه سانتی‌گراد).

از مدل درجه دوم استفاده شد. تجزیه و تحلیل بر روی پاسخ‌های به دست آمده برای ۲۰ آزمایش انجام شد. کیفیت برازش مدل معمولاً توسط ضرایب همبستگی و همبستگی تنظیم شده مورد ارزیابی قرار می‌گیرد. این مقادیر برای مواد رنگزای استخراج شده از پوست گردو به ترتیب عبارت بودند از: ۰/۹۴۵۷، ۰/۸۹۶۹ عدد-P محاسبه شده در مدل کمتر از ۰/۰۵ بود که نشان از صلاحیت مدل برای به تصویر کشیدن وابستگی میزان شدت جذب نور مواد رنگزای استخراج شده از پوست گردو به عنوان پاسخ به سه متغیر pH، زمان و دما در محدوده مورد مطالعه است (جدول ۱).



شکل ۱- اثرات متقابل متغیرهای انتخابی در استخراج مواد رنگزای موجود در پوست گردو



نتایج مشاهده شده برای مدل سطح پاسخ مبین این موضوع است که تغییرات کل با استفاده از مدل تجربی به دست آمده قابل توضیح می‌باشد. نتایج میزان شدت جذب محلول استخراج شده از پوست گردو را با توجه به اثرات خطی هر فاکتور و اثرات متقابل آنها می‌توان با درجه اهمیت نسبی به دیگر اثرات نشان داد. معادله نهایی ۱ مدل بهینه ارایه شده از نظر تاثیر گذاری متغیرها در میزان مواد رنگزای استخراج شده از پوست گردو ( $Y_1$ ) را نشان می‌دهد که در آن  $X_1$ ،  $X_2$  و  $X_3$  به ترتیب pH، زمان و دما هستند.

K/S افزایش مییابند. در تمامی رنگزیها  $x_a$  و  $x_b$  مثبت هستند و بیشترین مقدار K/S حدود ۱۰ است که برای کالای رنگزای شده با ۵۰ درصد ماده رنگزای استخراج شده بدست آمد.

خواص ثباتی کالاهای رنگزای شده مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان می‌دهند که کالاهای رنگزای شده از ثبات شستشویی (۴-۵) و مالشی (۴-۵) خوب و ثبات نوری (۴-۵) متوسطی برخوردارند.

#### ۴- نتیجه‌گیری

مدل طرح مرکب مرکزی نرم‌افزار دیزاین اکسپرت برای بهینه‌سازی استخراج مواد رنگزای موجود در پوست گردو استفاده شد. پارامترهای مورد بررسی در طراحی آزمایشات روش رویه پاسخ عبارت بودند از pH، زمان و دمای استخراج که در سه سطح مورد ارزیابی قرار گرفتند. پاسخ هر آزمون طراحی شده توسط اندازه‌گیری شدت جذب نور در طول موج ماکزیمم ۳۹۰ nm بدست آمد.

بدین ترتیب معادله شرایط بهینه بدست آمد. به منظور تهیه پودر مواد رنگزای استخراج شده از پوست گیاه گردو، استخراج بطور متوالی تا پنج مرحله انجام شد تا تمامی مواد رنگزای موجود در پوست گردو استخراج شوند. محلول حاصل تغلیظ شده و به پودر تبدیل گردید. پودر حاصل برای رنگزای نخ پشمی بکار رفت و خواص ثباتی آن مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که پودر تهیه شده قابلیت رنگزای نخ پشمی را با خواص ثباتی معقول داراست.

پی‌نوشت:

۱- گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی پژوهشگاه رنگ، تهران،

۲- دانشکده فرش، دانشگاه هنر تهران

#### ۳,۳ نتایج آنالیز پاسخ‌ها

نمودارهای سه بعدی سطح پاسخ اثر دو متغیر را در حالتی که متغیر سوم در نقطه مرکزی قرار دارد بر روی میزان شدت جذب محلول‌های استخراج شده از پوست گردو بررسی می‌کند (شکل ۱).

در این مدل به ترتیب اثر pH - زمان، pH - دما و دما - زمان بطور جداگانه بر روی میزان مواد رنگزای استخراج شده نشان داده شده است. نتایج مدل سطح پاسخ نشان می‌دهد که اثر pH - زمان و pH - دما تأثیر معنادارتری نسبت به زمان - دما دارد. به منظور بررسی نتایج حاصل از شرایط بهینه بدست آمده از معادله ۲ با شرایط تجربی، مواد رنگزای موجود در پوست گیاه گردو تحت شرایط بهینه استخراج شد و میزان استخراج آن به روش اسپکتروفوتومتری بدست آمد. داده‌ها نشان می‌دهد که مقادیر شدت جذب به دست آمده برای محلول‌های استخراج شده از طریق آزمایش‌های تجربی با نتایج پیش‌بینی شده توسط مدل هماهنگی خوبی دارند. اختلاف مقادیر جذب بدست آمده برای آزمون‌های تجربی و پیش‌بینی مدل در حدود ۳/۳۳ درصد است.

#### ۳,۳ خواص رنگزای کلاف‌های پشمی

کلاف‌های پشمی با درصد‌های مختلفی از پودر تهیه شده از استخراج مواد رنگزای موجود در پوست گردو رنگزای شدند.

نتایج نشان می‌دهد که با افزایش درصد ماده رنگزا  $L_x$ ، کاهش  $b_x$  و  $a_x$  و